

## MANUFACTURE OF LITHIUM MANGANESE COMPOSITE OXIDE AND ITS APPLICATION

**Patent number:** JP7307155  
**Publication date:** 1995-11-21  
**Inventor:** YOSHIO MASAYUKI; others: 03  
**Applicant:** TOSOH CORP  
**Classification:**  
- **international:** H01M4/58; C01G45/00; H01M4/02; H01M4/06; H01M10/40  
- **european:**  
**Application number:** JP19940099646 19940513  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP7307155

**PURPOSE:** To provide a manufacturing method with high reproducibility and easiness of amorphous spinel lithium manganese composite oxide and further provide a lithium secondary battery with high charge/discharge capacity compared with the conventional battery and high charge/discharge reversibility by using this lithium manganese composite oxide in a positive electrode.

**CONSTITUTION:** A manufacturing method of a lithium manganese composite oxide represented by chemical formula  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  (in the formula,  $x$  is  $0 < x \leq 1.6$ ) is provided. As a manganese compound, a manganese compound comprising three valent manganese is used and heated at 350 deg.C or lower to manufacture the lithium manganese composite oxide. The lithium manganese composite oxide obtained in this manufacturing method is used in a positive electrode of a lithium secondary battery.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-307155

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F. I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
C 0 1 G 45/00				
H 0 1 M 4/02	C			
4/06	X			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-99646

(22) 出願日 平成6年(1994)5月13日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 芳尾真幸

佐賀県佐賀市本庄町大字本庄592番地29

(72) 発明者 中村博吉

福岡県八女市大字南馬場361-4

(72) 発明者 岡田昌樹

山口県徳山市城ヶ丘5丁目10-2-102

(72) 発明者 毛利 隆

山口県光市虹ヶ浜2丁目9番27号

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物の製造方法及びその用途

(57) 【要約】

【目的】 非晶質のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を再現良く容易に製造する方法を提供する。さらに、このリチウムマンガン複合酸化物を正極に用いることにより、従来にはない高充放電容量を有し、充放電の可逆性の高いリチウム二次電池も提供する。

【構成】 化学式  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  (式中  $x$  は、 $0 < x \leq 1.6$  である。) で表されるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、マンガン化合物として +3 価のマンガからなるマンガン化合物を使用し、 $350^\circ\text{C}$  以下の温度で熱処理を行うことを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法及びその製造方法により得られるリチウムマンガン複合酸化物を正極に用いるリチウム二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】化学式 $Li_xMnO_2$ （式中 $x$ は、 $0 < x \leq 1.6$ である。）で表されるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、マンガン化合物として+3価のマンガンからなるマンガン化合物を使用し、 $350^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理を行うことを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項2】請求項1に記載の+3価のマンガンからなるマンガン化合物として、 $\gamma\text{-MnOOH}$ を使用することを特徴とする請求項1のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項3】請求項1のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法により得られるリチウムマンガン複合酸化物を正極に用いるリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムマンガン複合酸化物の新規な製造方法及びこれを用いるリチウム二次電池に関するものであって、詳しくは、化学式 $Li_xMnO_2$ （式中 $x$ は、 $0 < x \leq 1.6$ である。）で表されるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、マンガン化合物として+3価のマンガンからなるマンガン化合物を使用し、 $350^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理を行うことを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法及びこの複合酸化物を正極に使用するリチウム二次電池に関するものである。

【0002】リチウムマンガン複合酸化物は、安価なマンガン酸化物を使用する為、他のリチウム二次電池用正極材料と比較して安価であり、且つ資源的にも豊富であることから、最も有望な正極材料として注目されている。

【0003】また、リチウム二次電池は、高エネルギー密度の電池として、その実用化が期待されている新型二次電池である。

## 【0004】

【従来の技術】最近のパーソナルユースのポータブル機器の普及に伴い、小型、軽量であり、且つエネルギー密度の高い二次電池の開発が強く要望されている。

【0005】特に、最近では、岩塩型構造で面指数(111)面にリチウムと遷移金属が規則的に配列した層状構造を持つ、 $LiMO_2$ 型酸化物(Mは遷移金属)が、リチウム二次電池の正極活物質材料として注目を集めている。

【0006】その中でも、リチウムコバルト酸化物( $LiCoO_2$ )及びリチウムニッケル酸化物( $LiNiO_2$ )をリチウム二次電池の正極活物質に用いた場合には、4V級の高い放電電圧を示すことから、これら2つの化合物の基礎から実用化までの幅広い立場での研究が盛んに行われている。

【0007】一方、最近では、ノートパソコン等のポ

ダブル機器等に用いられている電子部品の改良や、コンバーター技術(直流電圧の変換)の改良によって、機器全体の作動電圧を下げる改良も活発に行われており、作動電圧が多少低くても、充放電容量の大きな二次電圧の開発も必要とされている。

【0008】現在、このような要望を満たす二次電池の正極活物質として、マンガン系酸化物の研究が活発に行われている。

【0009】特に、結晶構造中にリチウムイオンの移動経路と収容サイトを有する層状構造やスピネル型構造のリチウムマンガン酸化物の研究が行われている。例えば、特開平5-242889号公報では、層状構造の $LiMnO_2$ をリチウム二次電池の正極活物質として使用することが提案されている。

【0010】この特許においては、リチウム化合物として水酸化リチウムを使用し、マンガン化合物として $\gamma\text{-MnOOH}$ を用いて合成した層状構造の $LiMnO_2$ をリチウム二次電池の正極活物質に用いているが、合成の際、不活性ガス雰囲気中で熱処理して合成することが必要であり、且つ、雰囲気ガス中の酸素濃度を0.5%以下に保つ必要があり、合成が容易ではない。

【0011】また、Dahn等は、水酸化リチウム水溶液と $\gamma\text{-MnOOH}$ を用い、イオン交換によって層状構造の $LiMnO_2$ を合成する方法を提案している(J. Electrochem. Soc., Vol. 140, p. 3396 (1993))。しかしながら、この提案は $200^\circ\text{C}$ 以下の低い温度での合成を目的として検討されたもので、アルゴン気流中で熱処理を行う必要があることから、やはり合成が容易ではない。

【0012】一方、スピネル型結晶構造のリチウムマンガン酸化物に関しても、種々の検討が行われてきたが、 $150\text{mAh/g}$ を超えるような高容量充放電を繰り返した場合、結晶構造の不可逆的な変化が生じるために、著しい充放電容量の低下が起こることが明らかにされており、これまでのところ実用化されていない。

【0013】以上の様に、リチウムマンガン複合酸化物は、充放電容量の大きなリチウム二次電池の正極活物質の候補として注目されているが、今迄のところ、実用化までには至っていない。

## 【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、非晶質のスピネル型構造を有するリチウムマンガン酸化物を再現性良く容易に製造する新規な方法を提案し、さらに、この酸化物を正極に用いることで、これまでになく高充放電容量を有するリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、化学式 $Li_xMnO_2$ （式中 $x$ は、 $0 < x \leq 1.6$ である。）で表さ

## 3

れるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、マンガン化合物として+3価のマンガンからなるマンガン化合物を使用し、350℃以下の温度で熱処理を行うことで、この酸化物を再現良く容易に製造することが可能となり、さらに、これを正極に用いると、従来にはない高充放電容量のリチウム二次電池が構成可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0016】

【作用】以下、本発明を具体的に説明する。

【0017】本発明の、化学式 $L i_x M n O_2$ （式中 $x$ は、 $0 < x \leq 1.6$ である。）で表されるリチウムマンガン複合酸化物は、詳細は不明ではあるが、X線回折の結果から、スピネル型リチウムマンガン酸化物に類似した結晶構造を持つと考えられる。ただし、各回折ピークの強度及びピークの広がり等から、結晶構造の発達していない非晶質のスピネル型結晶構造であると推定される。

【0018】本発明の、化学式 $L i_x M n O_2$ （式中 $x$ は、 $0 < x \leq 1.6$ である。）で表されるリチウムマンガン複合酸化物の製造においては、+3価のマンガンからなるマンガン化合物を用いることが必須である。

【0019】何故ならば、+3価を超えるマンガンから成るマンガン化合物を用いた場合、反応初期の段階で、+4価の部分のマンガンとリチウムとの反応が起り、岩塩構造の電気化学的不活性な $L i_2 M n O_3$ が生じ易くなる。また、逆に+3価未満のマンガンから成るマンガン化合物では、熱処理温度を高くする必要があり、このため、得られる酸化物の結晶構造が発達し、本発明の様な結晶構造の発達していない非晶質のスピネル型結晶構造のリチウムマンガン複合酸化物が得られない。

【0020】これに対して、平均原子価が+3価のマンガンから成るマンガン化合物を用いた場合、詳細は不明だが、350℃以下の低い温度で、副反応なしに複合化反応を進めることが可能で、非晶質のスピネル型結晶構造のリチウムマンガン複合酸化物が得られる。

【0021】+3価のマンガンから成るマンガン化合物としては、特に制限されないが、例えば、 $M n_2 O_3$ 、 $M n O O H$ 等が例示されるが、 $\gamma - M n O O H$ を用いた場合には、副反応の進行を抑制する効果が高く、より好ましい。

【0022】本発明で用いるリチウム化合物としては、特に制限されないが、例えば、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウム、ヨウ化リチウム、過酸化リチウム、アルキルリチウム等が例示される。

【0023】特に、硝酸リチウムや酢酸リチウム及びヨウ化リチウム等の融点の低いリチウム化合物が好ましい。

【0024】さらに、リチウム化合物には、それぞれ水和物、無水物のいずれを用いても特に問題はない。

## 4

【0025】本発明の、化学式 $L i_x M n O_2$ （式中 $x$ は、 $0 < x \leq 1.6$ である。）で表されるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法においては、熱処理を350℃以下にすることが必須である。

【0026】何故ならば、熱処理温度が350℃を超える場合、岩塩構造の電気化学的不活性な $L i_2 M n O_3$ が生成し易くなるとともに、リチウムとマンガンの複合化反応よりもマンガンの酸化反応が優先的に起こり易くなり、本発明のリチウムマンガン酸化物を得るのが困難となる。

【0027】原料のリチウム：マンガンの仕込みモル比は、本発明の熱処理温度が350℃以下と低い為、目的のリチウムマンガン複合酸化物のモル比より、リチウムのモル比を大きくしておかないと、目的のリチウムマンガン複合酸化物が得られない。何故ならば、目的のリチウムマンガン複合酸化物のモル比と同程度のモル比で仕込むと、熱処理後にリチウム化合物が単独で残存して、結果的にリチウムマンガン複合酸化物中のリチウムのモル比が小さくなるからである。

【0028】尚、過剰のリチウム化合物は、熱処理後の水洗により除去することが可能である。

【0029】本発明の、化学式 $L i_x M n O_2$ （式中 $x$ は、 $0 < x \leq 1.6$ である。）で表されるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法においては、順次高い温度で、2段以上の熱処理をすることが好ましい。

【0030】詳細については不明だが、順次高い温度で2段以上の熱処理を行った場合には、固相内部に発生する僅かな温度分布から生じる組成等の不均一化及び局所的な原料組成のズレによる副反応の発生を緩和することでき、350℃以下の低い温度でも副反応が進行せず、リチウムマンガン複合酸化物が再現良く容易に製造することが可能となる。

【0031】さらに、熱処理する過程において降温過程を設け、この降温過程で反応物を粉碎、混合することが好ましい。これにより、熱処理の間に発生する固相内部の僅かな温度分布による反応の不均一性及び局所的な原料組成のズレによる副反応の進行をさらに緩和することが可能となる。

【0032】降温の条件に関しては特に制限されるものではないが、大気中で水分が表面等に吸着しない温度まで降温することが望ましい。

【0033】本発明の、化学式 $L i_x M n O_2$ （式中 $x$ は、 $0 < x \leq 1.6$ である。）で表されるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、熱処理の雰囲気は特に制限されない。

【0034】本発明のリチウム二次電池の正極には、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法により得られるリチウムマンガン複合酸化物を用いることが必須である。

【0035】上記化合物を正極に用いることで、高充放

電容量で充放電の可逆性の高いリチウム二次電池の構成が可能となる。

【0036】本発明のリチウム二次電池で用いる負極には、リチウム又はリチウムを吸蔵放出可能な物質を用いる。例えば、リチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、リチウム／鉛合金、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素系材料等が例示される。

【0037】また、本発明のリチウム二次電池で用いる電解質としては、特に制限されないが、例えば、カーボネート類、スルホラン類、ラクトン類、エーテル類等の有機溶媒中にリチウム塩を溶解したものや、リチウムイオン導電性の固体電解質を用いることができる。

【0038】本発明の製造方法により、リチウム化合物と+3価のマンガンから成るマンガン化合物とを熱処理して製造した化学式 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ （式中 $x$ は、 $0 < x \leq 1.6$ である。）で表されるリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いて、図1に示す電池を構成した。

【0039】図中において、1：正極用リード線、2：正極集電用メッシュ、3：正極、4：セパレータ、5：負極、6：負極集電用メッシュ、7：負極用リード線、8：容器、を示す。

【0040】以下に、本発明の具体例として実施例を示

	Li (wt%)	Mn (wt%)	$x \cdot (\text{MnO}_x)$	Li : Mn (モル比)
実施例1	6.18	61.82	1.60	0.8 : 1 : 0
比較例1	4.02	63.08	1.75	0.5 : 1 : 0

【0046】〔電池の構成〕得られた層状構造の $\text{Li}_{0.8}\text{MnO}_2$ と、導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックの混合物（商品名：TAB-2）を、重量比で2：1の割合で混合した。混合物75mgを $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で、20mmφのメッシュ（SUS 316）上にペレット状に成型した後、200℃で5時間、減圧乾燥処理を行った。これを図1の3の正極に用いて、図1の5の負極にはリチウム箔（厚さ0.2mm）から切り抜いたリチウム片を用いて、電解液には六フッ化リン酸リチウムを $1\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解したプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1：4の混合溶媒に溶解したものを図1の4のセパレーターに含浸させて、断面積 $2.5\text{cm}^2$ の図1に示した電池を構成した。

【0047】〔電池特性の評価〕上記方法で作成した電

すが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0041】

【実施例】

実施例1

〔 $\text{Li}_{0.8}\text{MnO}_2$ の製造〕実施例1として、 $\text{Li}_{0.8}\text{MnO}_2$ を以下の方法により製造した。

【0042】硝酸リチウム（試薬特級）と $\gamma\text{-MnOOH}$ （東ソー株式会社製）をモル比で $\text{Li}:\text{Mn}$ が1.5：1.0になるように混合した後、大気雰囲気下260℃の温度で12時間、第1の熱処理を施した。次にこれを室温まで降温した後、乳鉢で粉碎、混合したのち大気雰囲気下で300℃の温度で90時間、第2の熱処理を施した。次に、これを水洗し、乾燥した。

【0043】得られた化合物のX線回折及び化学分析の結果から、この化合物は非晶質のスピンル型結晶構造を持ち、 $\text{Li}_{0.8}\text{MnO}_2$ の組成であるリチウムマンガン混合酸化物であることが分った。

【0044】図2にX線回折図、表1に化学分析結果を示した。

【0045】

〔表1〕

池を用いて、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の一定電流で、電池電圧が4.2Vから2.0Vの間で充放電を繰り返した。10サイクル目の放電容量は $175\text{mAh}/\text{g}$ の放電容量を維持していた。

【0048】比較例1

比較例1として、 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ を以下の方法により製造した。

【0049】水酸化リチウム一水和物（試薬特級）と $\gamma\text{-MnOOH}$ （東ソー株式会社製）をモル比で $\text{Li}:\text{Mn}$ が0.5：1.0になるように混合した後、大気雰囲気下260℃の温度で12時間、第1の熱処理を施した。次にこれを室温まで降温した後、乳鉢で粉碎、混合したのち、大気雰囲気下で650℃の温度で90時間、第2の熱処理を施した。次に、これを水洗し、乾燥し

た。

【0050】得られた化合物のX線回折の結果から、この化合物は結晶構造が発達したスピネル型の結晶構造を持つ  $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$  の組成であるリチウムマンガニ混合酸化物であることが分った。

【0051】図2にX線回折図、表1に化学分析結果を示した。

【0052】次に、これを図1の3の正極に用いた以外は、実施例1と同様な電池を構成し、評価した。10サイクル目の放電容量は  $130\text{mAh/g}$  であった。

【0053】

【発明の効果】以上述べてきたとおり、本発明によってリチウムマンガニニッケル酸化物を再現良く製造することが可能となる。

【0054】さらに、これを正極に用いることで、従来にはない高充放電容量を有する高性能なリチウム二次電池が構成可能になる。

池が構成可能になる。

【図面の簡単な説明】

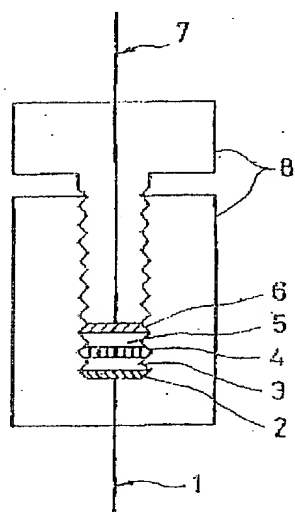
【図1】実施例1及び比較例1で構成した電池の実施態様を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極リード線
- 2 正極集電用メッシュ
- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 負極
- 6 負極集電用メッシュ
- 7 負極用リード線
- 8 容器

【図2】実施例1及び比較例1で作成した化合物のX線回折図を示す。

【図1】



【図2】

